

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-053261

(43)Date of publication of application : 25.02.2003

(51)Int.Cl.

B05D 7/24
B05D 1/02
B05D 5/00
B05D 7/22
C09D 5/00
C09D127/12
C09D201/00

(21)Application number : 2001-243567

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 10.08.2001

(72)Inventor : TOMIHASHI NOBUYUKI
TORII HIROSHI
MIYATANI TOSHIO
OGITA KOICHIRO

(54) METHOD FOR PRODUCING FLUORORESIN COATING FILM, FLUORORESIN COATING FILM AND PROCESSED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluororesin lining in which a thick film can be formed without necessity to incorporate a heat stabilizer in a fluororesin lining layer constituted of a fluororesin and without causing problems such as foaming, degradation and coloring, and exudation of metal ions and the like can be prevented in use.

SOLUTION: In the method for producing a fluororesin coating film comprising the steps of forming a primer layer, and forming the fluororesin lining layer on the primer layer, the primer layer contains a fluororesin for the primer layer (a), a heat-resistant binder and a heat stabilizer, and the fluororesin lining layer contains a fluororesin for the lining layer (b).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-53261
(P2003-53261A)

(43) 公開日 平成15年 2 月25日 (2003. 2. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 L 4 D 0 7 5
1/02		1/02	Z 4 J 0 3 8
5/00		5/00	K
			Z
7/22		7/22	A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-243567(P2001-243567)

(22) 出願日 平成13年 8 月10日 (2001. 8. 10)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 富橋 信行

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 島居 寛

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂塗膜製造方法、フッ素樹脂塗膜及び加工物品

(57) 【要約】

【課題】 フッ素樹脂からなるフッ素樹脂ライニング層に熱安定剤を含有させる必要なくして、発泡、脆化、着色等の問題を生じさせず、厚膜形成が可能であり、使用時における金属イオン等の滲出を防止することができるフッ素樹脂ライニング製造方法を提供する。

【解決手段】 プライマー層を形成し、上記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成することよりなるフッ素樹脂塗膜を製造するためのフッ素樹脂塗膜製造方法であって、上記プライマー層は、プライマー層用フッ素樹脂 (a)、耐熱性バインダー及び熱安定剤を含有してなるものであり、上記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂 (b) を含有してなるものであることを特徴とするフッ素樹脂塗膜製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プライマー層を形成し、前記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成することによりなるフッ素樹脂塗膜を製造するためのフッ素樹脂塗膜製造方法であって、前記プライマー層は、プライマー層用フッ素樹脂 (a)、耐熱性バインダー及び熱安定剤を含有してなるものであり、前記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂 (b) を含有してなるものであることを特徴とするフッ素樹脂塗膜製造方法。

【請求項 2】 プライマー層用フッ素樹脂 (a) は、テトラフルオロエチレン系共重合体である請求項 1 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法。

【請求項 3】 耐熱性バインダーは、融点、ガラス転移点又は軟化点が 180℃以上である高分子物質からなるものである請求項 1 又は 2 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法。

【請求項 4】 熱安定剤は、金属、金属酸化物及び／又は有機金属化合物であり、前記金属、前記金属酸化物及び前記有機金属化合物に含有される金属原子は、26～56の原子番号を有する複数の原子からなる群より選ばれる 1 以上の原子である請求項 1、2 又は 3 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法。

【請求項 5】 熱安定剤は、窒素原子、イオウ原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを有する還元性化合物であり、かつ、非金属である請求項 1、2 又は 3 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法。

【請求項 6】 熱安定剤は、下記 (1) 及び下記 (2) を併用するものである請求項 1、2 又は 3 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法。

(1) 金属、金属酸化物及び／又は有機金属化合物であり、前記金属、前記金属酸化物及び前記有機金属化合物に含有される金属原子は、26～56の原子番号を有する複数の原子からなる群より選ばれる 1 以上の原子であるもの。

(2) 窒素原子、イオウ原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを有する還元性化合物であり、かつ、非金属であるもの。

【請求項 7】 フッ素樹脂ライニング層は、焼成されたものであり、厚さが 100～10000 μm である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載のフッ素樹脂塗膜製造方法を用いて製造されたことを特徴とするフッ素樹脂塗膜。

【請求項 9】 請求項 8 記載のフッ素樹脂塗膜を有することを特徴とする被塗装物。

【請求項 10】 被塗装物及びフッ素樹脂塗膜を有する加工物品であって、前記フッ素樹脂塗膜は、前記被塗装物の上にプライマー層を形成し、前記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成してなるものであり、

前記プライマー層は、プライマー層用フッ素樹脂 (a) 及び熱安定剤を含有するものであり、前記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂 (b) を含有し、熱安定剤を含有しないものであることを特徴とする加工物品。

【請求項 11】 フッ素樹脂ライニング層は、焼成されたものであり、厚さが 100～10000 μm である請求項 10 記載の加工物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素樹脂を高純度に含有し、安定剤や金属イオン等の滲出を防止し得るとともに、フッ素樹脂の熱劣化を防止し得るライニングを製造するための方法並びに上記方法により製造されたライニング及び加工物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学・医療器具や、半導体製造設備の配管材料等は、通常、使用時に化学薬品等と接触するので、化学薬品等に対する抵抗性を付与して耐食性を備えたものとするのが望ましい。耐食性の付与を目的として、従来、主にガラスライニングが用いられてきたが、取り扱いが困難であることから、他の耐食材料への変更が要望されていた。

【0003】 ガラスライニングに代わる耐食材料としては、酸、アルカリ、酸化還元剤、各種溶剤等の化学薬品に対して優れた抵抗性を有することから、フッ素樹脂が用いられている。フッ素樹脂は、粉体塗料等の塗料として被塗装物に塗布した後、焼成して造膜させるが、耐食性付与のためには、通常、ある程度の膜厚を有することが望まれ、例えば静電塗装においては塗布し焼成する工程が何回か繰り返される。

【0004】 フッ素樹脂は耐熱性樹脂であるが、融点付近の温度以上で長時間加熱されると、熱劣化により分解し、発泡したり、脆くなったり、褐色に着色したりする問題を起す。従って、フッ素樹脂には熱安定剤を併用する必要がある。また、フッ素樹脂は、従来、熱安定剤を配合しなければ、比較的厚いライニングを均質に得ることは困難であった。

【0005】 フッ素樹脂のうち、例えばエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) に用いられる熱安定剤として、特公昭 48-37980 号公報には、Sn、Pb 等の周期表第 IV-A 族金属の硫酸塩が開示されており、特公昭 48-37981 号公報には、アルカリ金属、Ba 及び第 IV-A 族金属から選ばれた金属のリン酸塩類が開示されており、このリン酸塩類と有機フォスファイト類とを組み合わせるものが特公昭 48-38215 号公報に開示されており、特開昭 49-87738 号公報には、α-アルミナが開示されており、特公昭 52-44895 号公報には、銅及び銅化合物が開示されており、特公昭 59-46529 号公報には、パラ

ジウム及びパラジウム化合物が開示されている。

【0006】ETFEの熱安定剤として、また、特開昭55-16057号公報に、周期表第ⅥⅠⅠ族の金属元素の粉末、アミン系酸化防止剤及び有機硫黄系化合物を組み合わせるものが開示されており、特開昭55-133442号公報には、カーボンブラック粉末、有機硫黄系化合物及びアミン系酸化防止剤、又は、更にZn、Sn、Co、Ni若しくはFeの微粉末の少なくとも1種を組み合わせるものが開示されている。

【0007】ETFEの熱安定剤として、更に、特開昭55-9603号公報には、アミン系酸化防止剤、有機硫黄系化合物及び有機錫系酸化防止剤よりなる群から得られた少なくとも1種が開示されている。また、フルオロビニルエーテル/テトラフルオロエチレン共重合体(PFA)の熱安定剤として、特開昭63-128054号公報には、アミン系酸化防止剤、有機硫黄系化合物等からなるものが開示されている。

【0008】フッ素樹脂の塗布方法としては、従来、被塗装物に予めクロムプライマーを塗布しておき、この上に塗布する方法、又は、ETFEのようにプライマーを用いることなく被塗装物に直接塗布する方法の何れかが用いられてきた。

【0009】これらの塗布方法は、後の焼成によりフッ素樹脂が分解されることによって被塗装物との密着性を生じさせるものである。従って、この密着性を生じさせるためには、熱安定剤の量は制限されるべきであるが、少量すぎるとフッ素樹脂の分解による発泡等の問題が生じる。

【0010】熱安定剤は、また、金属イオン等が徐々にライニングから滲出し得るので、例えば、半導体製造設備にあっては電子妨害を起こし、化学・医療用器具等にあっては器具内の薬品が変質する等の問題があった。近年、半導体分野においてフッ素樹脂の使用は増加しているが、熱安定剤の含有率が低減され、フッ素樹脂を一般の成形品と同程度に高純度で含有するライニングは得られていなかった。

【0011】熱安定剤の含有率を低減し得る方法として、例えば近年開発されてきたロトラニング方法を用いて塗布することが考えられる。この方法は、塗膜施工時間を短縮することができ、厚塗りが可能である点からも適用が望まれるものであるが、熱安定剤の含有率は、従来ほど多くはないものの、依然としてある程度必要であった。

【0012】フッ素樹脂の分解により被塗装物と接合させる方法においては、被塗装物の種類によって分解温度が異なるので、被塗装物の種類に応じて焼成温度を小まめに選択する必要があった。このように施工条件が狭いと、施工に失敗することが多くなるという問題がある。従って、種々の被塗装物に対し、幅広く安定して適用することができる塗膜施工方法の開発が望まれていた。

【0013】フッ素樹脂の分解に依存することなく被塗装物との接着性をもたせるため、被塗装物に予めプライマーを塗布する方法がある。プライマーとして、従来用いられてきたクロムプライマーは、近年、クロムによる環境汚染を防止する必要から、使用しないことが好ましい。

【0014】プライマーとしては、また、ポリフェニレンサルファイド(PPS)とポリアミドイミド樹脂とからなるPPS系プライマーが知られている。しかしながら、PPS系プライマーは、PPSを溶解させる溶媒がなく、固体であるので、被塗装物上に満遍なく、しかも均一に塗布することが困難である結果、被塗装物との間に空隙を生じて剥離しやすく、被塗装物との密着性の問題を十分に解決するものではない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の現状に鑑み、フッ素樹脂からなるフッ素樹脂ライニング層に熱安定剤を含有させる必要なくして、発泡、脆化、着色等の問題を生じさせず、厚膜形成が可能であり、使用時における金属イオン等の滲出を防止することができるフッ素樹脂ライニング製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、プライマー層を形成し、上記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成することよりなるフッ素樹脂塗膜を製造するためのフッ素樹脂塗膜製造方法であって、上記プライマー層は、プライマー層用フッ素樹脂(a)、耐熱性バインダー及び熱安定剤を含有してなるものであり、上記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂(b)を含有してなるものであることを特徴とするフッ素樹脂塗膜製造方法である。

【0017】上記プライマー層用フッ素樹脂(a)は、テトラフルオロエチレン系共重合体であることが好ましい。上記耐熱性バインダーは、融点、ガラス転移点又は軟化点が180℃以上である高分子物質からなるものであることが好ましい。上記熱安定剤は、金属、金属酸化物及び／又は有機金属化合物であり、上記金属、上記金属酸化物及び上記有機金属化合物に含有される金属原子は、26～56の原子番号を有する複数の原子からなる群より選ばれる1以上の原子であることが好ましい。上記熱安定剤は、窒素原子、イオウ原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを有する還元性化合物であり、かつ、非金属であることが好ましい。

【0018】上記熱安定剤は、下記(1)及び下記(2)を併用するものであることが好ましい。

(1) 金属、金属酸化物及び／又は有機金属化合物であり、上記金属、上記金属酸化物及び上記有機金属化合物に含有される金属原子は、26～56の原子番号を有する複数の原子からなる群より選ばれる1以上の原子であ

るもの。

(2) 窒素原子、イオウ原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを有する還元性化合物であり、かつ、非金属であるもの。上記フッ素樹脂ライニング層は、焼成されたものであり、厚さが100~10000 μ mであることが好ましい。

【0019】本発明は、また、被塗装物及びフッ素樹脂塗膜を有する加工物品であって、上記フッ素樹脂塗膜は、上記被塗装物の上にプライマー層を形成し、上記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成してなるものであり、上記プライマー層は、プライマー層用フッ素樹脂(a)及び熱安定剤を含有するものであり、上記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂(b)を含有し、熱安定剤を含有しないものであることを特徴とする加工物品である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、プライマー層を形成し、上記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成することによりなるフッ素樹脂塗膜を製造するためのものである。上記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂(b)を含有してなるものである。上記フッ素樹脂ライニング層の形成において、造膜のため焼成を行う。

【0021】本明細書において、上記フッ素樹脂塗膜とは、被塗装物の上に形成され、上記プライマー層及び上記フッ素樹脂ライニング層を含有するものである。本明細書において、上記フッ素樹脂塗膜及び上記被塗装物を有するものを、加工物品ということがある。

【0022】上記プライマー層は、プライマー層用フッ素樹脂(a)、耐熱性バインダー及び熱安定剤を含有してなるものである。本発明において、上記プライマー層を形成することにより、上記フッ素樹脂ライニング層と上記被塗装物との密着性を得ることができるとともに、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)の熱劣化及び分解を防止することができる。

【0023】本明細書において、上記プライマー層とは、上記被塗装物の上にプライマーを塗布し、乾燥することにより形成される塗膜である。従って、上述のプライマー層用フッ素樹脂(a)、耐熱性バインダー及び熱安定剤は、上記プライマーに含有させることができる。上記プライマーは、上記フッ素樹脂ライニング層を形成するに先立ち、その下塗りとして塗布されるものである。

【0024】上記プライマー層用フッ素樹脂(a)は、主鎖を構成する炭素原子に直接結合しているフッ素原子を有する重合体からなるものである。このようなプライマー層用フッ素樹脂(a)をなす重合体としては特に限定されず、例えば、単量体成分として、含フッ素単量体を用いて重合することにより得られるもの等が挙げられる。上記含フッ素単量体は、主鎖を構成する炭素原子に

直接結合しているフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物である。

【0025】上記含フッ素単量体としては特に限定されず、例えば、テトラフルオロエチレン[TFE]、ヘキサフルオロプロピレン[HFPP]等のパーフルオロ系単量体；パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)[PAVE]；フッ化ビニリデン[VdF]、フッ化ビニル[VF]等の含水素フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン[CTFE]等のクロロフルオロオレフィン等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。上記パーフルオロ系単量体とは、主鎖を構成する炭素原子に水素原子が結合しておらず、フッ素原子のみが結合しているエチレン性不飽和化合物である。

【0026】上記プライマー層用フッ素樹脂(a)をなす重合体としては、また、単量体成分として、上記含フッ素単量体とともに、その他の単量体を用いて重合することにより得られるものであってもよい。上記その他の単量体は、フッ素原子を有しないエチレン性不飽和化合物であって、上記含フッ素単量体と重合し得るものである。上記その他の単量体としては特に限定されず、例えば、エチレン[Et]、プロピレン[Pr]等のフッ素原子を有しないオレフィン等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0027】上記プライマー層用フッ素樹脂(a)をなす重合体としては特に限定されず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン[PTFE]、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体[ETFE]、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体[FEPP]、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体[PFA]等のテトラフルオロエチレン系共重合体；エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体[ECTFE]等のクロロフルオロオレフィン系共重合体；ポリフッ化ビニリデン[PVdF]等の含水素フルオロオレフィン系共重合体等が挙げられる。

【0028】上記テトラフルオロエチレン系共重合体とは、単量体成分としてテトラフルオロエチレンを含有させて重合することにより得られるものである。上記クロロフルオロオレフィン系共重合体とは、単量体成分としてクロロフルオロオレフィンを含有させて重合することにより得られるものである。上記含水素フルオロオレフィン系共重合体とは、単量体成分として含水素フルオロオレフィンを含有させて重合することにより得られるものである。

【0029】上記プライマー層用フッ素樹脂(a)をなす重合体としては、上記テトラフルオロエチレン系共重合体が好ましく、ETFE、FEP及びPFAがより好ましい。上記プライマー層用フッ素樹脂(a)は、用途によるが、層間密着性を向上させる点から、後述するラ

き、例えば、上記フッ素樹脂粉末をロールでシート状に圧縮し、粉碎機により粉碎し分級する方法等が挙げられる。上記プライマー層用フッ素樹脂（a）は、乳化重合や懸濁重合を用いて得る場合、上述の各条件を満たすものであれば、得られる樹脂成分のみを単離することなく、ディスパーションのまま用いてもよい。

【0035】上記耐熱性バインダーは、上記プライマー層の形成においてバインダーとして機能し得るものであって、耐熱性のものである。本明細書において、耐熱性とは、150℃以上の温度における連続使用が可能である性質を意味する。上記耐熱性バインダーとしては、バインダーとして十分に機能させるため、高分子物質からなるものであることが好ましい。本明細書において、上記高分子物質とは、数平均分子量が10000～100000のものである。上記耐熱性バインダーとしては、樹脂がより好ましい。

【0036】上記耐熱性バインダーとしては、融点、ガラス転移点又は軟化点が180℃以上であるものが好ましい。180℃未満であれば、本発明のフッ素樹脂ライニング製造方法における焼成温度において、また、製造後の使用温度により、耐熱性が不十分となることがある。好ましくは、200℃以上である。

【0037】上記耐熱性バインダーの融点、ガラス転移点又は軟化点は、上記焼成時に軟性となり、造膜に寄与し得る点から、後述の焼成温度以下であってよく、好ましくは、上記焼成温度より30℃低い温度以下である。上記耐熱性バインダーの融点、ガラス転移点又は軟化点は、上記プライマー層を均質化し得る点から、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)と同様又は類似した値を有することがより好ましい。

【0038】上記耐熱性バインダーとしては、例えばポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンカーボネート等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0039】上記耐熱性バインダーとしては、上記被塗装物上の隅々まで行き渡らせ、上記プライマー層として均一で上記被塗装物との密着性に優れたものを得る点から、溶剤溶解性樹脂が好ましく、例えば、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルサルホン等が挙げられる。

【0040】上記プライマー層用フッ素樹脂（a）と上記耐熱性バインダーとの固形分比は、質量基準で上記プライマー層用フッ素樹脂（a）：上記耐熱性バインダーとして35：65～95：5であることが好ましい。上記プライマー層用フッ素樹脂（a）が35：65未満であると、上記フッ素樹脂ライニング層との密着性が悪化して層間剥離が起こりやすく、95：5を超えると、上記被塗装物との密着力が低下する。より好ましくは、50：50～95：5であり、更に好ましくは、60：4

0～90：10である。

【0041】上記プライマー層は、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)、上記耐熱性バインダーと併用して、熱安定剤を含有してなるものである。上記熱安定剤は、上記プライマー層に含有されることにより、本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法における焼成等による上記プライマー層用フッ素樹脂(a)及び上記耐熱性バインダーの酸化を防止して熱劣化を防止することができ、上記被塗装物及び上記フッ素樹脂ライニング層との密着安定性を向上することができるとともに、上記フッ素樹脂ライニング層に含有されなくても、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)の酸化による劣化や分解を抑制することができる。

【0042】上記熱安定剤は、下記(1)、下記(2)、又は、下記(1)及び下記(2)を併用するものであることが好ましい。

(1) 金属、金属酸化物及び／又は有機金属化合物であり、上記金属、上記金属酸化物及び上記有機金属化合物に含有される金属原子は、26～56の原子番号を有する複数の原子からなる群より選ばれる1以上の原子であるもの。

(2) 窒素原子、イオウ原子及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを有する還元性化合物であり、かつ、非金属であるもの。

【0043】上記(1)において、上記金属は、単体及び合金である。上記金属酸化物は、分子中の原子が金属原子及び酸素原子であるものである。上記有機金属化合物は、分子中に少なくとも1つの金属-炭素結合を有する化合物である。

【0044】上記金属、上記金属酸化物及び上記有機金属化合物に含有される金属原子とは、上記金属、上記金属酸化物及び上記有機金属化合物をそれぞれ構成している複数の原子のうち金属元素に属するものである。上記金属、上記金属酸化物及び上記有機金属化合物に含有される金属原子という表現における上記金属に含有される金属原子は、上記金属そのものである場合を含むものである。

【0045】上記26～56の原子番号を有する複数の原子とは、原子番号が26～56である複数の元素のうち金属元素に属する原子である。このような金属元素としては、例えば、II-A族、VI-A族、VII-A族、VIII族、I-B族、II-V族、IV-B族等に属する金属元素が挙げられ、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn及びBaが好ましく、Co、Cu、Zn及びSnがより好ましい。

【0046】上記(1)に属する熱安定剤としては、上述の条件を満たし、かつ、熱安定剤として機能し得るものであれば特に限定されないが、例えば、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Mo、Pd、Ag、Cd、S

n、Ba等の単体；CuO等の金属酸化物、有機カルボン酸塩、有機リン酸塩、有機イオウ化合物等の有機金属化合物が挙げられる。

【0047】上記(2)の還元性化合物であり、かつ、非金属であるものとしては特に限定されず、例えば、アミン系酸化防止剤、有機イオウ含有化合物等が挙げられる。

【0048】上記アミン系酸化防止剤としては、本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法における焼成温度に鑑み、250℃以上においても安定性を有するアミン系化合物が好ましく、例えば芳香族アミン等が挙げられ、例えば、ジナフチルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のフェニル基又はナフチル基を有するアミン誘導体が好ましい。

【0049】上記有機イオウ化合物としては特に限定されず、例えば、メルカプトベンゾイミダゾール系化合物、メルカプトベンゾチアゾール系化合物及びチオカルバミン酸並びにこれらの塩、チウラムモノサルファイド等が挙げられる。上記塩としては特に限定されず、例えば、Zn、Sn、Cd、Cu、Fe等との塩が挙げられる。

【0050】上記熱安定剤は、上記(1)及び上記(2)のそれぞれに属するものの中から1種又は2種以上を用いることができる。上記熱安定剤としては、特に、金属イオンの溶出が望ましくない医薬品、半導体等の分野に用いる場合、残渣を生じない非金属化合物が好ましく、例えば、アミン系酸化防止剤及び有機イオウ化合物のうち、金属塩以外のものが挙げられる。

【0051】上記熱安定剤は、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)の固形分に対し、質量基準で0.001～5%であることが好ましい。0.001%未満であると、熱安定効果が不十分となる場合があり、5%を超えると、上記熱安定剤の分解により生じる発泡が与える影響が大きくなり、密着性が問題になる場合がある。より好ましくは、0.003～2%である。

【0052】上記プライマー層は、上述の各成分と併用して、必要に応じ、添加剤を含有するものであってもよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、一般的な塗料のプライマーに用いられるもの等が挙げられ、例えば顔料であってよい。上記顔料としては特に限定されず、例えば、カーボン、酸化チタン、弁柄、マイカ等の着色顔料のほか、防錆顔料、焼成顔料等が挙げられる。

【0053】上記プライマー層を形成させるために用いる上記プライマーは、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)、上記耐熱性バインダー及び上記熱安定剤とともに、上記耐熱性バインダーを溶解させるための耐熱性バ

インダー溶解溶媒を含有することが好ましい。上記耐熱性樹脂溶解溶媒としては上記耐熱性バインダーを溶解し得る溶媒であれば特に限定されないが、沸点が100℃以上のものが好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0054】上記耐熱性バインダー溶解溶媒は、上記耐熱性バインダーに対し、質量基準で10%以上であることが好ましい。上記範囲内であると、上述のように上記耐熱性バインダーを上記被塗装物上に行き渡らせ、上記被塗装物との密着性を向上させることができる。10%未満であると、上記被塗装物上の上記耐熱性バインダーが不均一となり、密着力に劣る。より好ましくは、50%以上である。上記耐熱性バインダー溶解溶媒が増加すると上記被塗装物との密着性は向上する傾向にあるが、工業的生産に鑑み、通常、好ましくは500%以下であり、より好ましくは350%以下である。

【0055】上記プライマーは、更に、分散媒を含有することが好ましい。上記プライマーは、上記耐熱性バインダーが上記耐熱性バインダー溶解溶媒に溶解したものの、及び、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)が、分散質として上記分散媒に分散している分散系(ディスパージョン)となり、上記被塗装物上の隅々にまで塗布されることが可能となる。

【0056】上記分散媒としては、水、アルコール、ケトン、エステル及び芳香族炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。上記分散媒としては、作業環境上好ましい点で、水が好適に用いられる。

【0057】上記分散媒として水を用いる場合、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)を分散させるため、界面活性剤が必要である。上記界面活性剤としては特に限定されず、ノニオン系、アニオン系又はカチオン系の何れの界面活性剤であってもよいが、250℃程度の比較的低温で蒸散又は分解するものが好ましく、ノニオン系及びアニオン系がより好ましい。

【0058】上記分散媒として水を用いる場合、塗装時における上記被塗装物の腐食を防止するため、防錆剤が必要である。上記防錆剤としては特に限定されず、例えば、ジブチルアミン等が挙げられる。

【0059】上記分散媒としては、乳化重合により得た上記プライマー層用フッ素樹脂(a)を樹脂成分を単離することなくディスパージョンのまま用いる場合、乳化重合に用いた水を上記分散媒として用いてもよく、この場合、別に水を追加してもよい。乳化重合により得られる上記プライマー層用フッ素樹脂(a)のディスパージョンをそのまま用いる場合、乳化重合に用いた界面活性剤をそのまま上記界面活性剤の一部又は全部として用いてもよい。上記プライマー層用フッ素樹脂(a)を懸濁重合により得た場合も同様に、懸濁重合に用いた溶媒は上記分散媒の範囲内であれば上記分散媒として用いても

よい。

【0060】上記プライマーは、例えば従来公知の方法により調製することができ、例えば、上記顔料、粘度調整剤、造膜材、溶剤等を混合し調製して塗料にすることができる。塗料としては、これらの材料を任意の割合で分散した後、粘度調整剤等で塗装しやすい粘度に調整してもよい。

【0061】上記顔料は、上述の水、耐熱性バインダー、界面活性剤等をバスケットミル、ダイナモミル、ボールミル等の粉碎分散機で粉碎分散して使用する。

【0062】上記プライマー層用フッ素樹脂(a)は、ディスパージョンタイプである場合、平均粒子径が約0.5μm程度と比較的小さいので、そのまま上記プライマー中に分散することができる。上記ディスパージョンタイプのプライマー層用フッ素樹脂(a)としては、通常、乳化重合で製造され、上述の界面活性剤で濃縮したものが用いられる。上記プライマー層用フッ素樹脂(a)として、平均粒子径が1~30μmである粉体を使用する場合は、上記界面活性剤を用いて上述の分散媒に濡らした後、上記耐熱性バインダーと混合する。

【0063】上記分散媒として水を用いる場合、上記耐熱性バインダーは、上記顔料と同じ容量を用いて粉碎し、予め水に分散してから上記プライマーに混合する。上記熱安定剤は、生産上便利である点から、顔料粉碎の際に添加しておくことが好ましい。

【0064】上記プライマー層は、このようにして得られる上記プライマーを上記被塗装物に塗布し、必要に応じて加熱して、乾燥することにより、形成する。

【0065】上記被塗装物の材料としては、本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法における焼成温度や使用時における加熱温度において耐熱性を有するものであれば特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、ニッケル、クロム、亜鉛等の金属及び上記金属からなる合金等が挙げられる。上記合金としては特に限定されず、例えば、ステンレススチール等の鉄合金；ハステロイ、インコネル等のニッケル合金等が挙げられる。上記被塗装物の材料としては、また、亜鉛めっき鋼、アルミニウムめっき鋼、クロムめっき鋼等のめっき鋼等であってもよい。

【0066】上記被塗装物としては、一般的にフッ素樹脂からなるライニングの形成が望まれるものであれば特に限定されず、例えば、耐食性付与が望まれるものが好適である。このような被塗装物としては、例えば、タンク、ベッセル、塔、バルブ、ポンプ、継手、その他の配管材料等の耐食ライニングが施されるもの；化学・医療用器具、ウエハーバスケット、コイルボビンタワーパッキン、薬品用バルブ、ポンプインベラー等のその他の耐食加工を施されるもの等が挙げられる。

【0067】上記被塗装物としては、必要に応じて前処理として清浄化、粗面化等を予め施したものであってもよい。上記被塗装物は、上記プライマー層との密着性を

向上させ、上記フッ素樹脂塗膜の劣化防止の点から、上記前処理を施したものであることが好ましい。上記前処理としては、上記被塗装物の種類に応じ、例えば、アルカリ又は溶剤を用いた脱脂等による上記被塗装物の油分の除去；塩酸、硫酸、アルカリ等を用いたケミカルエッチング；ケイ砂、アルミナ粉等によるサンドブラスト処理等が挙げられる。

【0068】上記被塗装物に上記プライマーを塗布する方法としては特に限定されず、上記被塗装物の形態等により適宜選択することができ、例えば、スプレー塗装、浸漬塗装、はけ塗り、静電塗装等の従来公知の方法等が挙げられる。上記塗布は、フッ素樹脂ライニング層形成のための焼成後における膜厚が好ましくは $5\sim 200\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $15\sim 50\mu\text{m}$ となるように行うことができる。

【0069】上記乾燥は、例えば、 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 等で $15\sim 60$ 分間行う。上記乾燥は、加熱する前に予め室温で行ってもよく、これにより上記加熱条件を緩和し得る。

【0070】本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、上記プライマー層の上にフッ素樹脂ライニング層を形成することよりなる。上記フッ素樹脂ライニング層は、ライニング層用フッ素樹脂(b)を含有してなるものである。本明細書において、上記フッ素樹脂ライニング層とは、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)を主成分とするライニング用塗料を塗布し、必要に応じて乾燥した後、焼成することにより形成される塗膜である。

【0071】上記ライニング層用フッ素樹脂(b)としては特に限定されず、例えば、上記プライマー層用フッ素樹脂(a)と同様であり、例えば上記プライマー層用フッ素樹脂(a)について例示したものを用いることができる。上記ライニング層用フッ素樹脂(b)としては、熔融性フッ素樹脂が好ましい。上記ライニング層用フッ素樹脂(b)をなす重合体としては、なかでも、耐食性の点から、上述のテトラフルオロエチレン系重合体が好ましく、ETFE、FEP及びPFAがより好ましい。

【0072】上記ライニング層用フッ素樹脂(b)としては、PTFEを用いる場合、耐食性を向上させる点から、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)に用いることができる他の重合体を併用することが好ましい。

【0073】上記フッ素樹脂ライニング層は、熱安定剤を含有しなくても、上述のように上記プライマー層が上記熱安定剤を含有しているため、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)の熱劣化及び分解の防止が可能となるものである。上記フッ素樹脂ライニング層としては、上記熱安定剤を含有しないものであることが好ましい。

【0074】上記フッ素樹脂ライニング層の形成のために塗布される上記ライニング用塗料としては、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)を含有するものであれば特

に限定されず、必要に応じて適宜添加剤等のその他の成分を含有するものであってもよい。

【0075】上記その他の成分は、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)の耐食性等の特性を十分に活かす点から、必要最小限の量にすることが好ましい。上記その他の成分の低量化により、上記フッ素樹脂ライニング層における上記ライニング層用フッ素樹脂(b)の高純度化を図ることができ、例えば半導体製造設備、化学・医療用器具等における水、薬品等の接触物に及ぼす悪影響や上記フッ素樹脂ライニング層の劣化を防止することができる。

【0076】上記ライニング用塗料は、水性塗料、溶剤型塗料、粉体塗料等であってよいが、環境保護の点から、水性塗料及び粉体塗料が好ましく、厚膜化等の点から、粉体塗料がより好ましい。上記水性塗料及び上記溶剤型塗料の製法としては、例えば上記プライマーの製法と同様の方法を用いることができる。上記粉体塗料の製法としては特に限定されず、例えば、従来公知の方法等が挙げられ、例えば、必要に応じて上記ライニング層用フッ素樹脂(b)及び上記その他の成分を溶融混練した後、粉碎する方法や上述のプライマー層用フッ素樹脂(a)の粉碎方法について説明した方法により粉碎し分級する方法等を用いることができる。

【0077】上記フッ素樹脂ライニング層は、上記プライマー層の上に上記ライニング用塗料を塗布し、必要に応じて乾燥した後、焼成することにより形成する。

【0078】上記ライニング用塗料の塗布の方法としては特に限定されず、例えば、水性塗料、溶剤型塗料等のように液状である場合、スプレー塗装、ローラー塗装等が挙げられ、粉体塗料の場合、静電スプレー塗装、流動浸漬塗装、ロトラニング方法等が挙げられる。上記塗布の方法としては、厚膜化が容易であり、施工時間の短縮化を図ることができる点から、ロトラニングが好ましい。

【0079】上記ライニング用塗料の塗布方法として、静電スプレー塗装を行う場合、1回当りの塗布可能な膜厚が通常 $50\sim 150\mu\text{m}$ 程度と比較的薄いので、所望の膜厚によっては塗布し焼成する工程を繰り返す必要があり、この工程は、例えば市場ニーズの高い $600\mu\text{m}$ 以上の膜厚を得る場合、 $5\sim 10$ 回行う必要がある。

【0080】上記焼成は、上記ライニング層用フッ素樹脂(b)の融点、軟化点又はガラス転移点を超える温度以上であって、上述のプライマー層用フッ素樹脂(a)、耐熱性バインダー、熱安定剤及びライニング層用フッ素樹脂(b)の分解が生じず上記被塗装物が熱劣化を生じない温度であれば特に限定されないが、通常、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ で $20\sim 60$ 分間行う。

【0081】上記フッ素樹脂ライニング層は、上記焼成後の膜厚が $100\sim 10000\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $100\mu\text{m}$ 未満であると、特に耐食ライニングの場

10

20

30

40

50

合等、耐食性の上記ライニング層用フッ素樹脂 (b) の優れた特性が十分に発揮されない場合があり、1000 μm を超えると、クラック等が生じる場合がある。より好ましくは、200~5000 μm である。

【0082】上記フッ素樹脂ライニング層の焼成後の膜厚 (単位: μm 、TL) と、上記プライマー層の焼成後の膜厚 (単位: μm 、TP) との比 (TL/TP) としては、20~250 が好ましく、30~100 がより好ましい。

【0083】このようにして得られるフッ素樹脂塗膜及び上記被塗装物を有する加工物品も、本発明の一つである。上記加工物品としては、上記プライマー層は上記熱安定剤を含有するものであり、上記フッ素樹脂ライニング層は上記熱安定剤を含有しないものが好ましい。

【0084】本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、上述のように、上記プライマー層に上記熱安定剤を含有させることから、上記フッ素樹脂ライニング層に上記熱安定剤を含有させる必要なくして、上記プライマー層用フッ素樹脂 (a) のみならず上記ライニング層用フッ素樹脂 (b) の熱劣化及び分解を遅延させ又は防止することができ、発泡、脆化、着色等の問題を回避することができる。上記ライニング層用フッ素樹脂 (b) の熱劣化や分解は、静電塗装のように重ね塗りが行われ、上記フッ素樹脂塗膜における下層は焼成が何回か行われることとなる場合においても、防止することができる。

【0085】本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、上記フッ素樹脂ライニング層に上記熱安定剤を含有させないことにより、使用時に金属イオン等の上記熱安定剤又は上記熱安定剤に由来する物質が滲出することがないので、半導体製造設備にあって電子妨害を起したり、化学・医薬用器具等にあって器具内の薬品の変質を起したりする等の問題を生じない。

【0086】本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、また、上述のように重ね塗りにおいても上記ライニング層用フッ素樹脂 (b) の熱劣化や分解を防止することができるので、厚膜化が容易となり、更に、上記プライマー層を形成するので、上記被塗装物と上記フッ素樹脂ライニング層との密着性を向上させることができる。

【0087】従って、本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、厚膜が通常望ましい耐食ライニングの施工に好適に用いられ、上記フッ素樹脂ライニング層に上記熱安定剤を含有させないことにより、金属イオン等の上記熱安定剤又はその由来物質の滲出が望ましくない分野に特に好適に用いられる。このような分野としては、例えば半導体製造装置、半導体用薬品製造装置、半導体用薬品容器等の半導体製造分野；医薬品製造装置、医薬品用容器、化学品製造装置、化学品用容器等の化学・医療分野；アルコール醸造容器、発酵食品醸造容器、発酵食品貯蔵容器等の食品分野等が挙げられる。

【0088】上記フッ素樹脂塗膜製造方法を用いて製造

されたことを特徴とするフッ素樹脂塗膜も、本発明の一つである。上記フッ素樹脂塗膜を有することを特徴とする被塗装物もまた、本発明の一つである。

【0089】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

配合例 1

エチレン：テトラフルオロエチレン： $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ ：F。H のモル比が 33：65：2 であり 300℃ でのメルトフローレートが 8 g/10 分である平均粒子径 10 μm の E T F E 系共重合体粉末 30 g、耐熱性バインダーとしてポリアミドイミド (PAI；日立化成社製) の平均粒子径 1.5 μm の粉碎物である PAI 粉末 10 g、ノニオン性界面活性剤として HS-208 (日本油脂社製) 0.7 g、ジブチルアミン 0.1 g 及び純水 25 g をステンレス容器に入れ、プロペラ攪拌機を用いて 300 rpm で 20 分間よく攪拌し、次いで N-2-ピロリドン 20 g を攪拌しながらよく分散させ、熱安定剤として平均粒子径約 1 μm の酸化銅 (CuO) 200 mg を添加して 10 分間攪拌し、熱安定剤入り E T F E 用プライマーを得た。

【0090】配合例 2

熱安定剤を N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン 500 mg に変えること以外は配合例 1 と同様にして熱安定剤入り E T F E 用プライマーを得た。

【0091】配合例 3

熱安定剤を 2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩 500 mmg に変えること以外は配合例 1 と同様にして熱安定剤入り E T F E 用プライマーを得た。

【0092】配合例 4

熱安定剤を酸化銅 (CuO) 200 mg 及び N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン 500 mg に変えること以外は配合例 1 と同様にして熱安定剤入り E T F E 用プライマーを得た。

【0093】配合例 5

E T F E 系共重合体の代わりに、メルトフローレートが 2.5 g/10 分、平均粒子径が 7.5 μm の粉末であり、テトラフルオロエチレン：パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) の質量比が 99.5：0.5 である P F A を用いること以外は配合例 4 と同様にして、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体 [F E P] 及び P F A 用熱安定剤入りプライマーを得た。

【0094】配合例 6

E T F E 系共重合体の代わりに、ポリテトラエチレン乳重合体 (固形分：60 質量%、平均粒子径 0.25 μm) 70 g を用いること以外は配合例 2 と同様にして F E P 及び P F A 用熱安定剤入りプライマーを得た。

【0095】配合例 7

耐熱性バインダーをポリエーテルサルホン樹脂（PES；住友化学社製）の平均粒子径約2 μ mの粉砕物7g及び配合例1で用いたPAI粉末3gに変えること以外は配合例1と同様にして熱安定剤入りETFE用プライマーを得た。

【0096】配合例8

配合例5の耐熱性バインダーをポリエーテルサルホン樹脂（PES；住友化学社製）の平均粒子径約2 μ mの粉砕物7g及び配合例1で用いたPAI粉末3gに変え、熱安定剤をN，N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン500mgに変えること以外は配合例5と同様にしてFEP及びPFA用熱安定剤入りプライマ*

*ーを得た。

【0097】配合例9

耐熱性バインダーをポリイミド樹脂（PI；日立化成社製）の平均粒子径1.5 μ mの粉砕物10gに変えること以外は配合例8と同様にしてFEP及びPFA用熱安定剤入りプライマーを得た。

【0098】配合例10～15

配合例1～9で用いた材料を表1に示すように用い、熱安定剤入り又は熱安定剤を含まないETFE用又はFEP及びPFA用のプライマーを得た。

【0099】

【表1】

配合例	フッ素樹脂(a)	量(g)	耐熱バインダー	量(g)	熱安定剤	量(mg)
1	ETFE	30	PAI	10	A	200
2	ETFE	30	PAI	10	B	500
3	ETFE	30	PAI	10	C	500
4	ETFE	30	PAI	10	D	700
5	PFA	30	PAI	10	D	700
6	PTFE(60%)	70	PAI	10	B	500
7	ETFE	30	PES/PAI	7/3	A	200
8	PFA	30	PES/PAI	7/3	B	500
9	PFA	30	PI	10	B	500
10	ETFE	35	PAI	5	A	100
11	PFA	25	PI	15	D	1000
12	PFA	30	PAI	10	B	1000
13	PFA	30	PAI	10	B+C(1/1)	500
14	ETFE	30	PAI	10	なし	0
15	PFA	30	PAI	10	なし	0

【0100】表1において、安定剤Aは酸化銅（CuO）、安定剤BはN，N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、安定剤Cは2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、及び、安定剤Dは上記安定剤A 200mg及び上記安定剤B 500mgの混合物を表す。

【0101】実施例1～14及び比較例1～4

（ライニング用塗料）フッ素樹脂ライニング層形成のためのライニング用塗料としては、以下のものから表2に示すように選択して使用した。— ETFE粉体塗料として、エチレン：テトラフルオロエチレン：CH₂=CFCl₂：F₂Hのモル比が45：53：2であり、300℃でのメルトフローレートが10g/10分であり、平均粒子径65 μ mのETFE系共重合体であり、安定剤を含まないETFE粉体塗料。

— FEP粉体塗料として、NC-1500（FEPクリヤー塗料、ダイキン工業社製）

— PFA粉体塗料として、AC-5600（PFAクリヤー塗料、ダイキン工業社製）

【0102】（施工）縦200mm×横300mm×厚

さ2mmのSUS304をアセトンを用いて脱脂し、プラストとして60メッシュのアルミナ（商品名：トサエメリー、宇治電化学工業社製）を用いてエア圧0.5MPaで粗面化し、表2に示す配合例により得たプライマーを1.2 ϕ のスプレーガンを用いて焼成後の厚さが平均26 μ mとなるように塗装し、80℃で30分間乾燥した。次いで、表2に示すように上記粉体塗料を焼成後の厚さが2mmになるようにスパーサーを用いて50mm×50mmの面積に盛り置きし、表2の焼成温度で1時間、5時間、10時間、20時間及び30時間焼成した。

【0103】（評価）上記各焼成時間後の塗膜について焼成前と比較した発泡の程度を目視で調べ、下記の基準により評価した。結果を表2に示す。

◎ 発泡がなかった。

○ 泡を少し生じた。

× 泡を多数生じた。

【0104】

【表2】

	プライマー	フッ素樹脂 (b)	焼成温度 [°C]	各焼成時間後における塗膜状態				
				1時間	5時間	10時間	20時間	30時間
実施例1	配合例1	ETFE	290	◎	◎	◎	○	×
実施例2	配合例2	ETFE	290	◎	◎	◎	◎	○
実施例3	配合例3	ETFE	290	◎	◎	◎	○	×
実施例4	配合例4	ETFE	290	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	配合例5	PFA	350	◎	◎	◎	○	×
実施例6	配合例6	PEP	330	◎	◎	◎	○	×
実施例7	配合例7	ETFE	290	◎	◎	○	○	×
実施例8	配合例8	PFA	350	◎	◎	◎	○	×
実施例9	配合例9	PFA	350	◎	◎	◎	○	×
実施例10	配合例10	ETFE	290	◎	◎	○	○	×
実施例11	配合例11	PFA	350	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	配合例12	PFA	350	◎	◎	◎	◎	○
実施例13	配合例13	PEP	330	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	配合例13	PFA	350	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	配合例14	ETFE	290	◎	×	—	—	—
比較例2	配合例15	PFA	350	◎	×	—	—	—
比較例3	なし	ETFE	290	○	×	—	—	—
比較例4	なし	PFA	350	○	×	—	—	—

【0105】表2から、上記熱安定剤をプライマーに含有させる実施例1～14では、何れも焼成後の塗膜状態は比較的良好であったが、上記熱安定剤をプライマーに含有させない比較例1及び比較例2では、5時間焼成したのみで多数の泡を生じ、プライマーを用いない比較例3及び比較例4では、1時間焼成したのみで発泡を生じることがわかった。なお、フッ素樹脂塗膜は、比較例3では基材と密着していたが、比較例4では半日放置すると基材から自然剥離した。

* 【0106】

【発明の効果】本発明のフッ素樹脂塗膜製造方法は、上記構成よりなることから、上記フッ素樹脂ライニング層に上記熱安定剤を含有させる必要なくして、上記ライニング層用フッ素樹脂 (b) の熱劣化を防止して発泡、脆化、着色等を回避することができ、また、上記フッ素樹脂ライニング層に上記熱安定剤を含有させないことにより、半導体製造設備における電子妨害、化学・医薬用器具等における薬品の変質等を防止することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

B 0 5 D 7/22

B 0 5 D 7/22

P

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

D

127/12

127/12

201/00

201/00

(72) 発明者 宮谷 敏雄

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 荻田 耕一郎

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

F ターム(参考) 4D075 AA01 CA17 CA33 DA13 DB02
DC30 EA41 EB16
4J038 CB032 CD091 CD092 CD111
CD112 CD121 CD122 CD131
CD132 CE051 CE052 DE011
DE012 DJ021 DJ022 DJ051
DJ052 DK001 DK002 DK011
DK012 GA12 HA066 HA166
JA43 JB06 JC18 JC20 KA06
KA09 KA12 MA02 MA07 MA08
MA10 MA12 MA13 MA14 NA11
NA12 NA24 NA27 PB02 PB06
PB09 PC02